

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-207097

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl. C08L 29/04
C08G 59/34
C08L 23/26
C08L 53/02
C08L 63/00
// C08F 16/06

(21)Application number : 06-000771

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 10.01.1994

(72)Inventor : AIZAWA KATSUMI
OTSUKA YOSHIHIRO

(54) THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polymer compsn. having improved impact strength and oil resistance.

CONSTITUTION: A thermoplastic polymer compsn. comprising (i) a vinyl alcohol polymer and (ii) an epoxy-modified block copolymer comprising, in the same molecule, a polymer block of a vinyl arom. compd. and a polymer block of a conjugated diene compd. contg. a partially added epoxy and/or a polymer block of a hydrogenated conjugated diene compd. contg. a partially added epoxy.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3306208

[Date of registration] 10.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207097

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 29/04	L D M			
C 0 8 G 59/34	N H V			
C 0 8 L 23/26				
53/02	L M E			
63/00	N J N			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-771

(22) 出願日 平成6年(1994)1月10日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 相沢 勝美

広島県大竹市玖波4-4-1

(72) 発明者 大塚 喜弘

広島県大竹市玖波4-13-5

(54) 【発明の名称】 熱可塑性重合体組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐衝撃性および耐油性が向上した重合体組成物を提供すること。

【構成】 「(イ) 成分: ビニルアルコール系重合体と
(ロ) 成分: 同一分子内にビニル芳香族化合物の重合体ブロックと部分的にエポキシが付加されている共役ジエン化合物重合体ブロックおよび/または部分的にエポキシが付加されている水素化共役ジエン化合物重合体ブロックとからなるエポキシ変性ブロック共重合体とを含んでなる熱可塑性重合体組成物」。

【効果】 耐衝撃性および耐油性が向上した重合体組成物を開発することができた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(イ)成分：ビニルアルコール系重合体と
(ロ)成分：同一分子内にビニル芳香族化合物の重合体
ブロックと部分的にエポキシが付加されている共役ジエ
ン化合物重合体ブロックおよび/または部分的にエポキ
シが付加されている水素化共役ジエン化合物重合体ブロ
ックとからなるエポキシ変性ブロック共重合体とを含ん
でなる熱可塑性重合体組成物。

【請求項2】(イ)成分のビニルアルコール系重合体
が、エチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化して得られ
たエチレン-ビニルアルコール共重合体である請求項1
記載の組成物。

【請求項3】エチレン-酢酸ビニル共重合体がモノマー
として酢酸ビニルを0.5～80モル%含有するもので
ある請求項2記載の組成物。

【請求項4】酢酸ビニルのケン化度が10～100モル
%である請求項2または請求項3記載の組成物。

【請求項5】(ロ)成分の変性ブロック共重合体が、エ
ポキシ当量250～10000である請求項1記載の組
成物。

【請求項6】(ロ)成分のビニル芳香族化合物と共役ジ
エン化合物とからなるブロック共重合体中のビニル芳香
族化合物の含有量が70重量%以下である請求項1記載
の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な熱可塑性重合体組
成物に関し、さらに詳しくは、ビニルアルコール系重合
体と、ビニル芳香族化合物および共役ジエン化合物から
なるブロック共重合体の共役ジエン化合物の不飽和炭素
結合をエポキシ化した変性ブロック共重合体とを含んで
なる。両成分の相溶性が改良された新規な熱可塑性重
合体組成物に関する

【0002】

【従来の技術】ポリビニルアルコールやエチレン-ビ
ニルアルコール共重合体は、対応するポリ酢酸ビニルやエ
チレン-酢酸ビニル共重合体などをケン化して得られ
る、気体遮断性、非帯電性、耐油性などが優れた重合体
である。とりわけ、エチレン-ビニルアルコール系重合
体は、ポリビニルアルコールの欠点であった透湿性や成
形性などが改善された重合体として、特にその気体遮断
性、非帯電性などが注目され、包装材料などとしての有
用性が評価されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記エチレン
-ビニルアルコール共重合体等は、これらと良好な接着
性を有する熱可塑性重合体の種類が少なく、ポリアミド
や特殊ポリオレフィンなどがわずかに接着性を有してい
るにすぎない。また、エチレン-ビニルアルコール共重
合体はその韌性にもかかわらず、ノッチ付きアイゾット

衝撃強度が大きいという欠点がある。

【0004】一方、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化
合物とからなるブロック共重合体は、スチレン系樹脂等
との相溶性が良好であり、これらの改質剤として有用で
あるが、ビニルアルコール系重合体との相溶性が必ずし
も良好ではないためブレンドによる相互の改質効果は、
多少はあるものの、相剥離等の問題点があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の欠点を
改良し、ビニルアルコール系重合体が主体となった場合
においては、耐衝撃性が向上した重合体組成物が得られ
る。また、ブロック共重合体が主体となった場合におい
ては、耐油性が向上した重合体組成物が得られることを
見出した。

【0006】本発明は、「(イ)成分：ビニルアルコー
ル系重合体と、(ロ)成分：芳香族ビニル化合物の重合
体ブロックと部分的にエポキシが付加された共役ジエン
化合物重合体ブロックとからなるエポキシ変性ブロック
共重合体とを含んでなる熱可塑性重合体組成物」であ
る。

【0007】本発明の熱可塑性重合体組成物中の(イ)
成分であるビニルアルコール系重合体とは、その分子構
造がビニルアルコールの重合体またはビニルアルコール
の単位を含む共重合体である。これらは、ビニルエス
テル重合体、例えば、ポリ酢酸ビニル等や、オレフィン-
ビニルエステル共重合体、例えば、エチレン-酢酸ビ
ニル共重合体、プロピレン-酢酸ビニル共重合体等のビ
ニルエステル系重合体をアルカリを用いて部分けん化あ
るいは完全にけん化することによって得られる重合体で
ある。これらのうち、ポリビニルアルコールは、その融点
と分解温度が近いため成形材料としては加工が比較的む
ずかしく、加工助剤、可塑剤や水分を必要としている。

【0008】エチレン-ビニルアルコール共重合体は、
上記ポリビニルアルコールの特徴である。ガス遮断性、
帯電防止性、耐油性を保持しつつ、さらに強度や加工性
などを改良した重合体であり、例えば商品名「エバー
ル」(クラレ製)として、フィルムやシートの用途に使
用されている。

【0009】エチレン-ビニルアルコール共重合体は、
対応するエチレン-酢酸ビニル共重合体を出発物質とす
るが、このエチレン-酢酸ビニル共重合体としては、そ
の酢酸ビニルの含有量が0.5～80モル%のものが一
般的である。上記ポリマーは、酢酸ビニル単位の10～
100モル%がケン化され、エチレン-ビニルアルコー
ル共重合体となっている。本発明では、上記各種のポリ
ビニルアルコールないしはオレフィン-ビニルアルコー
ル共重合体を使用できるが、加工性、機械物性の面から
エチレン-ビニルアルコール共重合体が好ましい。しか
しながら、他のビニルアルコール系重合体であっても、
本発明の熱可塑性重合体組成物中の(ロ)成分と、十分

な相溶性を有している。

【0010】本発明の熱可塑性重合体組成物中の(ロ)成分のエポキシ変性ブロック重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-第3級ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、*p*-メチルスチレン、1,1-ジフェニルスチレン等のうちから1種または、2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また、共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ビベリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン等のうちから1種、または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソブレン及びこれらの組み合わせが好ましい。

【0011】ここでいうブロック共重合体とは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体をいい、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合比は5/95~70/30であり、特に10/90~60/40の重合比が好ましい。また、本発明の熱可塑性重合体組成物に供するブロック共重合体の数平均分子量は5000~600000、好ましくは10000~500000の範囲であり、分子量分布[重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)]は10以下である。またブロック重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。

【0012】例えば、A-B-A、B-A-B-A、(A-B)_n、Si、A-B-A-B-A等の構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック重合体である。さらにブロック重合体の共役ジエン化合物の不飽和結合は部分的に水素添加したものでもよい。

【0013】本発明の熱可塑性重合体組成物に供するブロック重合体の製造方法としては上記した構造を有するものであればどのような製造方法もとることができる。例えば、特公昭40-23798号、特公昭47-3252号、特公昭48-2423号、特願昭49-105970号、特願昭50-27094号、特公昭46-32415号、特開昭59-166518号、特公昭49-36957号、特公昭43-17979号、特公昭46-32415号、特公昭56-28925号公報に記載された方法により、リチウム触媒等を用いて不活性溶媒中でビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を合成することができる。さらに特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、あるいは特開昭59-133203号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、本発明の熱可塑性重合体組成物に供する部分的に水添したブロック共重合体を合成することができる。本発明では上記したブロック共重合体をエポキシ化するこ

とにより本発明で使用されるエポキシ変性ブロック共重合体が得られる。

【0014】本発明の熱可塑性重合体組成物におけるエポキシ変性ブロック共重合体は上記のブロック共重合体を不活性溶媒中でハイドロパーオキサイド類、過酸類などのエポキシ化剤と反応させることにより得ることができる。過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、の混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロパーオキサイドと併用して触媒効果を得ることができる。

【0015】得られたエポキシ変性共重合体の単離は適当な方法、例えば貧溶媒で沈殿させる方法、重合体を熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで行うことができる。

【0016】本発明の熱可塑性重合体組成物は、その使用目的に応じて、任意の組成比をとることが可能であるが、組成物としての特徴が現われるのは(イ)成分/(ロ)成分=1/99~99/1の範囲である。

【0017】本発明の熱可塑性重合体組成物の特徴は(イ)成分のビニルアルコール系重合体が主体の場合で、(ロ)成分の変性ブロック共重合体を約1~50重量%を含有する場合は、ビニルアルコール系重合体の耐衝撃性が著しく改善された重合体組成物が得られる。実施例に示す如く、75重量%のエチレン-ビニルアルコール共重合体と25重量%のエポキシ変性スチレン-ブタジエンブロック共重合体との組成物の場合には、そのアイゾット衝撃強度はエチレン-ビニルアルコールの値の10倍以上になるという、顕著な改良効果が認められた。また、この領域において少量の(ロ)成分の添加で、各種材料との接着性が向上する。

【0018】一方、(ロ)成分の変性ブロック共重合体が主体であり、約50重量%以上含まれる場合には、(イ)成分の添加により、変性ブロック共重合体の機械的強度、耐油性、耐候性などが改善された組成物が得られる。

【0019】本発明の熱可塑性重合体組成物は、広い組成にわたって接着剤、例えば金属や、熱可塑性樹脂との接着剤として有用であり、特に、ビニルアルコール系重合体と他の材料との接着に有効である。

【0020】本発明の熱可塑性重合体組成物は、さらに各種の熱可塑性重合体とブレンドした組成物として新しい特性を有する材料を得ることも可能である。また、本発明の熱可塑性重合体組成物には通常ゴムないしはプラスチックの用途に使用されている各種添加剤、例えば無機または有機の充てん剤、可塑剤、軟化剤、粘着付与剤、着色剤、滑剤、難燃剤、酸化防止剤などを添加して使用できる。

【0021】

【発明の効果】本発明の熱可塑性重合体組成物は、通常

の熱可塑性重合体の加工方法、例えば押出成形、圧縮成形、射出成形など成形方法を用い、各種成形品、例えば電器部品、機械部品、自動車部品、工業用部品、ベルト、ホース、シート、フィルム、日用品、はきもの、防振ゴム、医療用品、雑貨、建材、中空成形品や、溶液型、ホットメルト型の接着剤、粘着剤、玩具、などの各種分野に利用できる有用な組成物である。以下にいくつかの実施例を示すが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0022】参考例

<変性ブロック共重合体の調整>

《実施例1～5、比較例1～4》ビニルアルコール系重合体として、エチレン-酢酸ビニル共重合体のEVAL・EP-E（クラレ製）を用い、前記変性ブロック共重合体の試料A～D並びに比較のために未変性ブロック共重合体の試料E～Fを用い、表1に示した組成の配合物を、160℃のミキシングロールを用いて、混練することによって得た。これらの組成物の圧縮成形品（180℃成形）の物性値および高密度ポリエチレンとの接着性の測定値を表1に示す。

【0023】実施例1および比較例1の試料を電子顕微鏡によって観察した結果、実施例1の試料はエチレン-ビニルアルコール共重合体のマトリックス中に、変性ブロック共重合体が2μ以下の粒子として均一に分散していたのに対して、比較例1の試料は、約5～10μ以上のブロック共重合体粒子が分散している形態となっており、両者の相溶性の差が認められた。

【0024】《実施例6、7および比較例5、6》表3に示した組成の（ロ）成分の変性ブロック共重合体を主体とした組成物を160℃の温度でミキシングロールを用いて調整した。これらの組成物の圧縮成形品（180℃成形）の物性値、耐油性および接着性の測定結果を表3に示す。表3の結果から明らかなように、本発明の組成物は十分な加工性を保持しつつ、引張応力が改善され、さらに少量の（ア）成分の添加で耐油性が大きく向上した。また、本発明の組成物はいずれも、ポリエチレンとの接着性が比較例よりも良好であった。

【0025】《調整例1》攪拌機、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンのブロック共重合体〔日本合成ゴム（株）製、商品名：TR2000〕300g、シクロヘキササン3000gを仕込み溶解し、温度60℃、水添触媒としてジ-ｐ-トリルビス（1-シクロペンタジエニル）チタニウム/シクロヘキササン溶液（濃度1ミリモル/1）40ミリリットルと、n-ブチルリチウム溶液（濃度5ミリモル/1）8ミリリットルとを0℃、2.0kg/cm²の水素圧下で混合したものを添加、水素分圧2.5kg/cm²にて30分間反応させた。得られた部分水添重合体溶液は減圧乾燥により溶剤を除去した（ブタジエン部全体の水添率30%）。この部分水添重合体

300g、シクロヘキササン1500gを仕込み溶解した。

【0026】について過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液300gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、ろ別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重合体を重合体Aとする（重合体のエポキシ当量275）。

10 【0027】《調整例2》攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器に水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体（旭化成製、タフテックH-1041）400g、シクロヘキササン1500gを仕込み、ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液39gを連続滴下させ、攪拌下50℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、水洗をおこない、スチームストリッピングにより溶剤を除去し、エポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重合体を重合体Bとする（重合体のエポキシ当量5340）。

20 【0028】《調整例3》攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンのブロック共重合体〔日本合成ゴム（株）製、商品名：TR2000〕300g、酢酸エチル1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液169gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、ろ別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重合体を重合体Cとする（重合体のエポキシ当量は470）。

30 【0029】《調整例4》攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンのブロック共重合体〔シェル化学（株）製、商品名：カリフレックスD1122〕300g、シクロヘキササン1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液177gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、ろ別後水洗し、乾燥させエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ変性重合体を重合体Dとする（重合体のエポキシ当量は448）。

【0030】E：調整例1において水添したブロック共重合体

F：調整例2において使用したタフテックH-1041（旭化成製）

G：調整例3において使用したTR2000（日本合成ゴム製）

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
<u>組成物の配合</u>					
(イ)成分 EVAL EP-E30					
(重量部)	90	75	75	75	75
(ロ)成分 試料の種類	A	A	B	C	D
(重量部)	10	25	25	25	25
<u>組成物の特性値</u>					
メルトインデックス	32.0	38.0	10.2	13.0	11.2
(q/10min) [200℃×荷重5kg]					
アイゾット衝撃強度	27	73	17	32	25
(kg・cm/cm.ノッチ付)					
引張破断強度(kg/cm ²)	250	230	310	320	350
破断時伸び(%)	110	90	80	75	85
高密度ポリエチレンとの接触性					
[T剥離強度(kg/25mm)]	3.0	4.1	2.9	4.8	4.2

T剥離強度(kg/25mm)はJIS-K-6854準拠

*測定

耐油性：重量増加率はJIS3号オイル浸漬24時間で* (以下余白)

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	参考例
<u>組成物の配合</u>					
(イ)成分 EVAL EP-E30					
(重量部)	75	90	75	75	100
(ロ)成分 試料の種類	E	E	F	G	-
(重量部)	25	10	25	25	-
<u>組成物の特性値</u>					
メルトインデックス	26.5	28.0	27.7	23.5	28.4
(q/10min)					
[200℃荷重5kg]					
アイゾット衝撃強度	6.4	3.5	3.6	6.8	2.4
(kg・cm/cm.ノッチ付)					
引張破断強度	343	419	351	320	450
(kg/cm ²)					
破断時伸び(%)	15	27	22	10	200
高密度ポリエチレンとの接着性					
[T剥離強度(kg/25mm)]	0.3	0.5	1.0	1.2	0.1

以下

T剥離強度(kg/25mm)はJIS-K-6854準拠

※40※(以下余白)

表3

	実施例6	実施例7	比較例5	比較例6	参考例	参考例
<u>組成物の配合</u>						
(イ)成分 EVAL EP-E						
(試料の種類)						
(重量部)	25	10	25	10	-	-
(ロ)成分	A	A	E	E	A	E
(重量部)	75	90	75	90	100	100
<u>組成物の物性値</u>						
メルトインデックス (q/10min) [200℃荷重5kg]						

	(6)					特開平7-207097
9						10
	25.3	40.5	30.0	45.0	90	80
硬さ(JIS A)	75	68	80	78	62	73
300%引張応力(kg/cm ²)						
	58	33	43	30	15	31
破断時伸び	890	920	1100	1100	980	900
耐油性：重量増加率(%)						
	27	40	50	56	45	73
高密度ポリエチレンとの接着性						
[T剥離強度(kg/25mm)]						
	7.5	7.0	2.0	2.2	7.4	2.3

T剥離強度(kg/25mm)はJIS-K-6854準拠 *測定
 耐油性：重量増加率はJIS3号オイル浸漬24時間で* (以下余白)

フロントページの続き

(S1)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
// C 0 8 F 16/06	MKV			